



特許庁
1972年1月4日
特許庁長官 三電中央

特許法第28条ただし書の規定による特許出願 昭和47年9月8日

特許庁長官 三電中央

発明の名称 インテグレイテッド回路用
新風乾燥回路板材料

特許請求の範囲に記載された発明の数 1

発明者

住 所 米国カリフォルニア州ロサンゼルス、
センタインラ・ブールバード1771

氏 名 リチャード・エス・カストングニ (外1名)

特許出願人

住 所 米国カリフォルニア州カルバー・シティ
ユレンド・ストリート4051

名 称 マ・マイクロ・コネクション

代表者 エイ・ポール・ゴルドマン

国 籍 米 国

代 理 人

住 所 東京都中央区日本橋江戸橋3-3
油脂工業会館3階 (電話 273-6436番)

氏 名 (6781) 弁理士 倉 内 基 弘



① 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 48-73762
③公開日 昭48.(1973)10.4
②特願昭 47-89643
②出願日 昭47(1972)9.8
審査請求 有 (全6頁)

庁内整理番号 ②日本分類

1650 57

59 9401

明 細 書

1 発明の名称 新風な印刷回路板材料

2 特許請求の範囲

- (1) 絶縁支持体、該支持体に接合された少なくとも一つの電気抵抗材料層、および該抵抗材料に接合されかつこれと密着な接触下にある高導電材料層を含み、前記電気抵抗材料層が電気メッキニッケルを含む、多層原材料形式の新風な印刷回路板材料。
- (2) 絶縁支持体、該支持体に接合された少なくとも一つの電気抵抗材料層、および該抵抗材料に接合されかつこれと密着な接触下にある高導電材料層を含み、前記電気抵抗材料層が、支持体に接合される表面上に、主銅合のニッケル酸化物、水酸化物および/または過酸化物を含む、多層原材料形式の新風な印刷回路板材料。

3 発明の詳細な説明

本発明は、多層原材料形式の印刷回路板材料に関する。

本発明が関係する従来技術の代表的なものとして、イースタの米国特許第2,642,957号がある。この特許は、絶縁支持体、1または複数の抵抗材料層、および高導電材料の外層よりなる印刷回路板材料について記載している。印刷回路はこの原材料から製造することができる。原材料を所望の製品に形成する方法は、必ず、必須とされる電気的特性を有する領域、すなわち絶縁領域(支持体上の金属が除去される)、抵抗領域(導電領域が除去される)、および高導電領域(いずれの層も除去されない)を残すように、不所望の層を選択的に除去する段階を含む。

この特許は、下記の抵抗層を示している。すなわち、400度以上加熱処理されたマンガン(80%以上)および銅合金、あるいは銅-マンガノン-ニッケル合金、銅-ニッケル合金、洋銀(すなわち、銅、ニッケルおよび亜鉛の合金)。

銅-ケイ素、銅-ニッケル-クロム、銅-ニッケル-クロム-エツケル、およびクロム-ニッケル-鉄である。若干の貴金属の合金、例えば銀-パラジウムも開示されている。

本発明者は、従来の抵抗材料が必ずしも支持体に良好に結合しないことを発見した。何らかの理由に裏打ちされたわけではないが、普通エポキシポリイミド等のごとき有機樹脂である支持体および抵抗材料は、単なる機械的結合乃至連結をなす不均質な界面を形成する。本発明者は、全く驚くべきことには、抵抗材料が、最高30重量%のリンを含んでも含まなくてもよいが、電気メッキエツケルであるとき、また抵抗材料が、支持体に接する表面上に、主割合すなわち約50重量%以上のエツケルの酸化物、水酸化物および過酸化物を含むとき、耐熱腐蝕性の大きい良好な結合が形成されることを発見した。これらの抵抗材料は、支持体の表面に対して大なる親和力を有するものと思われる。実際に、結合は、基本的に異なる形式であると思われる。本発明のエツケル材料は、支持体

簡単にいつて、本発明は、絶縁支持体、該支持体に接合される少なくとも一つの電気的抵抗材料層、および該抵抗材料に接合されこれと隣接に接合する高抵抗材料層を含み、該抵抗材料層が電気メッキエツケルのみ、またはこれより0重量%までのリンを含む、多層原料形式の新規な印刷回路板材料を包含するものである。

一つの実例として、本発明は、絶縁支持体、該支持体に接合された少なくとも一つの電気抵抗材料層、および該抵抗材料に接合されかつこれと隣接に接合する高導電材料層を含み、前記電気抵抗材料層が、前記支持体に接合される抵抗層表面に主割合のエツケルの酸化物、水酸化物および/または過酸化物を含み、それによつて、前記支持体に対する、前記抵抗材料の結合が改善され、そして抵抗材料の温度安定性が著しく改善され単位面積当たりより高い抵抗率が得られる。多層原料形式の新規な印刷回路板材料を包含するものである。

本発明は、さらに、上述の抵抗材料を剥離除去することなく除去する新規な腐食方法を包含する

特開 昭48-73762(2)
に対して抵抗層の電気的および/化学的結合を生ずるものと見られる。同時に、本発明者は、本発明の新規な印刷回路は、高湿度における安定性が改善され、単位面積当たり高抵抗が得られることが分つた。

また、本発明は、非電解槽の使用により得られる抵抗層に優る数々の利点をもたらすことを発明した。非電解槽は、単安定および自己融解作用形態であり、再現性に乏しいのが特徴である。さらに、単位抵抗率は、かゝる槽から析出で得られるリンの量で制限される。電解槽はかなり再現性があり、析出物の組成は、電流を変えることにより調節できる。電解槽は、非電解槽に較べ温度に対してはるかに敏感でない。実際に、電解槽において、析出物組成は温度に無関係である(析出割合のみが影響を受ける)が、非電解槽においては、析出物組成は温度の関数である。

本発明は、技術的にかなりの進歩を要するものであるが、印刷回路の製造者において広く採用されるであろう。

ものである。この方法は、硫酸銅2鉄および硫酸水溶液で、約6モルの硫酸イオンを含むものを使用する。

本発明の目的は、新規な印刷回路板材料を提供することである。

本発明の他の目的は、支持体に対する抵抗材料の結合の改善により高い耐腐蝕強度が与えられた多層印刷回路板材料を提供することである。

本発明の他の目的は、抵抗層が改善された高い温度安定性を有する多層印刷回路板原料を提供することである。

他の面において、本発明は、単位面積当たり高い抵抗率を生ずる印刷回路板材料の提供に関する。

さらに他の面において、本発明は新規な腐食方法を包含する。

本発明のこれらおよびその他の目的は、以下の詳細な説明から明らかとなろう。

好ましい具体例の説明

この目的のために使用される好ましい電解槽は下記の組成を有する。

	g/l	M/l
硫酸ニッケル大水滴	3250	0.145
塩化ニッケル大水滴	1125	0.040
炭酸ニッケル	212	0.040
リン酸(10.0%酸として)	1225	0.125
重リン酸	250	0.092
グクフアブラス 2A6	0.11M	--
水	1リットルに達するまで	
ニッケルイオン濃度 M/l	--	0.25

リン酸および重リン酸含有量は調整することができ、抵抗析出物中に0乃至30重量%のリンを提供するため0に減ずることとされている。しかしながら、代表的な組成では、リンは8乃至30重量%である。

酸化、水酸化および/または過酸化ニッケルは、通常、導電性、代表的には導電性金属箔およびニッケルを含む抵抗材料を含むバイメタルストリップをエレクトロフォーミング法で処理することにより形成される。抵抗材料は、酸化、水酸化および/または過酸化ニッケルがバイメタルストリップの抵抗材料の露出表面に主に形成されるように

炭素またはグラファイトのごとき不活性材料とする。この場合、アノードにはニッケルは含まれない。カソードは、好ましくは、電解側液または導電層として適当な他の材料である。

エレクトロフォーミングの後、2重層箔は、酸化、水酸化および/または過酸化ニッケル側を界面として、適当処方の硬化可能な有機樹脂で予め含浸した数重ねのガラス繊維織物上に積層される。積層法は技術に精通したものに周知である。積層に続いて、印刷回路製造の使用時に、銅表面がフォトレジスト材料で被覆される。このフォトレジスト層は、次いで抵抗および導体組合せパターンのネガ像を含む写真ネガを介して露光される。露光されたフォトレジストは現像され、次いで未露光部分が洗淨除去される。現像された像を有するパネルは、次いで、アルカリ性腐食剤または塩酸で酸化された塩化銅2鉄のごとき腐食剤中で露出した銅が除去されるまで腐食される。パネルは次いで水でゆすがれ、追って洗浄されるごとく、腐食剤中で、露出したニッケル-リンが除去さ

特開 昭48-73762(3)
エレクトロフォーミング処理される。

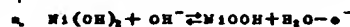
抵抗材料内部のニッケルまたはニッケル-リンはエレクトロフォーミング法により化学的に変更されない。

エレクトロフォーミング法の第1段階は下記により表わすことができる。



塩基は通常水酸化カリウムのごとき強アルカリにより提供される。

第2段階において下記の反応が起こる。



実際には Ni^{+2} および Ni^{+4} の混合物

膜上のごとく処理された抵抗層は、ニッケルを導電層、通常箔上に電気メッキすることによつて製造することができることを理解されたい。

アノードは、代表的には(必須的なものではないが)、 $1/16$ " 厚のエポキシガラス繊維板上に電解的に付着された $7" \times 10"$ 、単位平方フット当り1オンスのニッケル箔層である。アノードはまた、

8

れるまで浸漬される。残りの露光ずみのフォトレジストが除去され、パネルは新しいフォトレジスト層で被覆される。この層は、導体パターンのネガ像を含む写真ネガを介して露光される。露光されたフォトレジストは現像され、未露光の部分が洗淨除去される。現像された像を有するパネルは、さらに洗浄されるごとく、露出せる銅が除去されるまで、クロム酸腐食剤で腐食される。パネルは次いで水中でゆすがれ、乾燥される。これに次いで、導電パターンおよび抵抗パターンが、個々にかつ相互に適当に電気的に接続されて形成される。

以上およびこれに続く実施例において詳述されるごとく一般的な手法は、写真ネガおよび負作用フォトレジストの使用を企画するものである。印刷回路製造における技術に精通したものに周知の他の処理材料もまた適当であることを特に注目されたい。例えば、写真のポジを正作用フォトレジストと組合せて使用できる(例えば、ジエネラル・アニリン・アンド・フィルム・コーポレーションのPR-102)。シルクスクリーニング法も、腐

食剤に侵されない任意のレジスト材料を使つて使用できる。

以下の実施例は、単に本発明の例示として提示されるもので、制限として見做されるべきものではない。

実施例

銅の線またはドラム銅が銅取り可能なビニル被覆で被覆される。銅は特定寸法に切断される。上述のごとく調成した電解槽が、一定攪拌の下で、170°Fに加熱される。ニッケルアノードがその垂直ホルダブレースに取り付けられ、電源に接続される。銅は、20%塩酸に3分間浸漬され、次いで蒸留水中で2回ゆすがれる。銅は電極基板に固定される。銅カソード組立体が槽中のその垂直ホルダブレースに取り付けられ、そして攪拌が停止される。電源が突出する銅ストリップに接続され、そしてカソード組立体は、2分間槽の温度と平衡せしめられる。所望の電流および電圧に予め調節された電流は、適当なメツキ時間ターンオンされ、その後切断される。この場合、平方デシメ

特開 昭48-73762(4)

ータ当たり100アンペアの電流密度、6.0分で、単位平方当り50オームのシート抵抗率が得られる。電解槽は、カソード組立体が取り出される前1分間放置される。カソード組立体が取り出され、新しいメツキ銅箔が分離される。銅箔は最初に蛇口の水で、次いで170度Fの蒸留水でゆすがれる。メツキ箔は熱風中で乾燥される。次いで箔は50%のKOH溶液を含むエレクトロフォーミング槽中に置かれる。メツキ箔は、メツキ箔を下にして、適当処方のエポキシ樹脂で予め含浸された数層の繊維ガラス織物上に積層される。技術に精通したものに周知の技術を使つて、組立体は、加熱および加圧下で蒸気加熱液圧プレス中で硬化され、上述のメツキ箔で1側または両側をおもつたエポキシガラス繊維積層体を生ずる。パネルの銅表面はフォトレジスト材料(コダックKPR)で被覆される。フォトレジストは、導体および抵抗組合せパターンの写真ネガを介して露光される。レジストは現像され、未露光部分は洗浄除去される。パネルは、マフクダーミッドMOのごときアルカリ性腐

食剤に浸漬され、フォトレジストで被覆されない領域の銅を除去する。パネルは、露出された抵抗材料を除去するため強腐食剤に浸漬される。この腐食剤は下記の組成を有する。

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [75重量%の無水 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を含む]	555 gm
濃硫酸 H_2SO_4	200 ml
H_2O	1.4まで

腐食剤は銅に対して本質的に不動態である。

パネルは水中でゆすがれ、残りのフォトレジストは除去され、そして新しいフォトレジストが適用される。フォトレジストは、導体パターンの写真ネガを介して露光される。フォトレジストは現像され、そして未露光部分が洗浄除去される。パネルは腐食剤に浸漬され、フォトレジストにより被覆されない領域の銅を除去する。この腐食剤は次の組成を有する。

クロム酸 (CrO_3) として	500 gm
濃硫酸 H_2SO_4	35 ml
H_2O	1.4まで

この腐食剤は抵抗材料に対して本質的に不動態である。

パネルは水でゆすがれ、残りのフォトレジストが除去される。抵抗-導体パターンがこのようにできる。

ニッケルを一定電位で酸化物、水酸化物および/または過酸化物に変換するのに必要とされる時間は、電極の面積および電流密度に無関係である。メツキ箔への電流の反響、すなわち繰返しの放電電圧により変換の深さはより大となることも分つた。

原材料の高導電層は、好ましくは、銅箔、スズメツキ銅箔、アルミニウム箔、亜鉛箔または銀箔のごとき予め成形された金属箔より成るのがよく、また任意の便宜な厚さ、例えば0.002"が使用できる。

絶縁支持体は、技術に精通したものに周知の材料の任意のものとしうる。例えば、支持体は、有機ジアミンおよびジカルボン酸またはテトラカルボン酸に高ポリイミドのごときポリイミドとしうる。有機ポリフェノールのポリグリシジルエ

特開 昭48-73762(5)

ーナルに基づくエポキシ樹脂も好ましい。これらの樹脂状支持体は、ガラス繊維織物のごときよく知られた補強材料の任意のものを含みうる。支持体はまた、フェノール樹脂含浸紙、メラミン樹脂含浸紙、または切り刻んだガラス補強材を含むポリエステル樹脂ともしうる。

以上本発明を詳述したが、本発明は特許請求の範囲によつてのみ限定されるものである。

代理人の氏名 倉内 基 弘

添附書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 委任状及びその訳文	各 1 通
(4) 優先権主張証明書及びその訳文	各 1 通
(5) 出願審査請求書	1 通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者

住 所 米国カリフォルニア州セプルベダ、
ゴティフタ・アベニュー 9551

氏 名 ジェイムズ・エム・ライス



手 続 補 正 書

(1,050/4)

昭和48年 3 月 1 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

事件の表示 昭和47年 特願第 89643 号

発明の名称 新規な印刷回路板材料

補正の対象

願書の発明者→出願人の欄

明細書の発明の名称・特許請求の範囲・発明の詳細な説明の欄

委任状及びその訳文 各 1 通

図 面 1 通

補正の内容 別紙の通り

補正をする者

事件との関係 特許 出願人

名 称 ザ・マイカ・コーポレーション

代 理 人

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館
電 話 273-6436番

氏 名 (6781) 弁理士 倉 内 基 弘

補正命令通知の日付

補正により増加する発明の数 1

明細書中特許請求の範囲の項を下記の通り補正
します(特許請求の範囲第(3)項を追加します)。

「2. 特許請求の範囲

(1) 絶縁支持体、該支持体に接合された少なくとも一つの電気抵抗材料層、および該抵抗材料に接合されかつこれと親密な接触下にある高導電材料層を含み、前記電気抵抗材料層が電気メッキニッケルを含む、多層原材料形式の新規な印刷回路板材料。

(2) 絶縁支持体、該支持体に接合された少なくとも一つの電気抵抗材料層、および該抵抗材料に接合されかつこれと親密な接触下にある高導電材料層を含み、前記電気抵抗材料層が、支持体に接合される表面上に、主成分のニッケル酸化物、水酸化物および/または過酸化物を含む、多層原材料形式の新規な印刷回路板材料。

(3) 特許請求の範囲第(1)項に記載の印刷回路板材料において、電気抵抗材料が約8乃至30重量%のリンを含む印刷回路板材料。」